



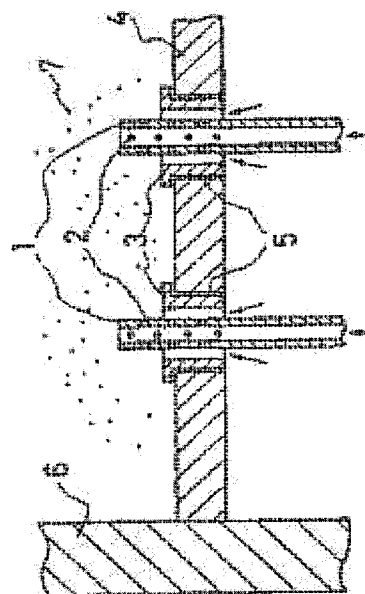


MIXING DISPERSER FOR FLUIDIZED BED**Publication number:** JP1180236 (A)**Publication date:** 1989-07-18**Inventor(s):** EGUCHI ATSUSHI; NUMATA KOICHI; MATSUMOTO FUKUJI**Applicant(s):** KASHIMA ENBIMONOMAA KK; SHINETSU CHEMICAL CO**Classification:****- international:** *B01J8/44; B01J8/24; B01J8/24*; (IPC1-7): B01J8/44**- European:** B01J8/24F**Application number:** JP19880004604 19880112**Priority number(s):** JP19880004604 19880112**Also published as:** EP0329494 (A1) EP0329494 (B1) NO890039 (A) BR8900119 (A)**Abstract of JP 1180236 (A)**

PURPOSE: To prolong the service life and to enable continuous operation for a long period by forming one or all parts of a mixing disperser of both a gaseous raw material and catalyst powder which are provided to the bottom plate of a fluidized bed by a molded ceramic body. **CONSTITUTION:** The used ceramic has heat resistance, wear resistance and corrosion resistance and SiC, SiC-Si or Si₃N₄ is preferably used. When one or all parts of the title equipment are formed by a molded ceramic body and these are fitted to a fluidized bed type reactor, the sintered sleeve-like ceramic bodies 3 are firstly joined to the through-holes of a fluidized bed bottom plate 4 made of metal via an inorganic adhesive 5. Then the sintered tubular ceramic bodies 1 having outer diameter smaller than the inner diameter of the sleeve are fixed to the centers of the through-holes. These sintered bodies 1, 3 are made to a mixing disperser and the gas introduced from the lower part is uniformly mixed and dispersed and allows to be brought into contact with powdery catalyst 7 on the bottom plate 4.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平1-180236

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)7月18日

B 01 J 8/44

8618-4G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 流動床用混合分散装置

⑯ 特 願 昭63-4604

⑰ 出 願 昭63(1988)1月12日

⑱ 発 明 者 江 口 篤 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田2番地 鹿島塩ビモノマー株式会社内

⑲ 発 明 者 沼 田 公 一 東京都千代田区大手町2丁目6番1号 信越化学工業株式会社本社内

⑳ 発 明 者 松 本 福 二 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

㉑ 出 願 人 鹿島塩ビモノマー株式会社 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田2番地

㉒ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 山本 亮一 外1名

明 細 書

〔従来の技術〕

1. 発明の名称

流動床用混合分散装置

2. 特許請求の範囲

1. 一部または全体がセラミックス成形体からなる流動床用混合・分散装置。
2. セラミックスがSiC、SiC-SiまたはSi₃N₄から選択されたものである特許請求の範囲第1項に記載の混合・分散装置。
3. 混合・分散装置が流動床多孔板に無機系接着剤を介して結合されている流動床式反応器。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は流動床式反応器の流動床の多孔板に設ける原料ガスおよび触媒粉体の混合・分散装置に関するものであり、その一部または全体がセラミックス成形体からなり、耐熱性、耐摩耗性および耐腐食性を著しく改良し長期連続運転を可能とするものである。

流動床式反応器においては、流動床の多孔板に複数個の混合・分散装置を設け、これら装置を通して原料ガスを上方へ高速で通過させることにより、原料ガス同士の混合・分散さらにはガス体と粉末触媒との混合・分散を行なっている。

流動床式反応器内部では2種類以上の高速ガス流体と触媒粉体の混合時における反応熱により局部的に高温になり、また、摩耗、腐食による損傷が激しいため、その混合・分散装置部においては耐熱合金（インコロイ）のような高級材質を使用している。しかし、このような高級材料を用いても触媒粉体が高速で混合・分散装置に衝突するため、装置の摩耗が激しく、また、高温下における酸化、塩素化反応等では装置の腐食をもたらし、この二者があいまって混合・分散装置の耐久性を縮める結果となっていた。さらに、同装置の損傷が重度に進行した場合、流動床式反応器自体の安定操業に影響を与え爆発の危険性を生じることから、損傷が進行する以前に装置あるいは装置部材

の短期間でのかつ定期的な交換が必要であった。このように、高価な耐熱合金部材をもってしても混合・分散装置の損傷を抑えることができず、実際には定期点検と早期交換によって安定操業を維持してきており、この事が生産性の改善の妨げとなり、また、保守点検や交換費用を高額なものとしていた。1例をあげれば、炭化水素類、塩素源ガス、酸素（または空気）および触媒粉体からなる反応系、いわゆるオキシクロリネーション反応系についても混合・分散装置の材料として寿命の長いものがなく、連続運転に支障があった。

このように、流動床式反応器の流動床の多孔板に設けられる混合・分散装置について、優れた材料の開発とその応用が望まれていた。

【発明の構成】

本発明はこのような欠点を解決し、流動床式反応器の流動床の多孔板に設ける混合・分散装置を耐熱性、耐摩耗性および耐腐食性として長期連続運転を可能とするものであり、これは、一部または全体がセラミックス成形体からなる流動床用混

合・分散装置に関するものである。

すなわち、本発明者らは流動床式反応器の流動床の多孔板に設ける混合・分散装置の長寿化について鋭意研究の結果、この装置の一部または全体をセラミックス成形体とすれば目的を達し得ることを見出し、さらに検討を重ねて本発明を完成させた。

本発明で用いるセラミックスは耐熱性、耐摩耗性および耐腐食性を備えているものであればよいが、好ましくはSiC、SiC-Siまたは Si_3N_4 である。各種セラミックス材料のうち一例としてSiCについて説明すれば次のとおりである。すなわち、このものは高温下での塩素ガス中においてハイドロカーボンの塩素化により腐食し、また、塩素ガスを含まないが高温下でのタールピッチによっても酸化腐食を起す事が知られており、高温反応器等の部材への実用化は難しいものと考えられていた。しかし意外にもSiC セラミックス材が、塩素源ガス系、空気、固体粉末触媒の混在中において腐食速度が激減し、また、耐摩耗性にも優れて

いることが見出され、従来の耐熱合金製の部材で見られていた腐食・摩耗の相乗作用による損傷を防ぐ事ができた。

次に本発明を具体例に基づいて説明する。

図面は本発明の装置を流動床式反応器に装着した状態の一例を示すものである。まず金属製の流動床多孔板4の貫通孔に直径70mm、高さ40mmのスリーブ状セラミックス焼結体3を無機系接着剤5を介して結合する。さらに貫通孔の中心には上記スリーブの内径より小さい外径を有するチューブ状の同セラミックス焼結体1を固定する。これらのセラミックス製チューブ1およびスリーブ3が混合・分散装置を構成し、この装置のチューブとスリーブの間隙を1種類のガスが、チューブ内を他の種類のガスがそれぞれ下方より送入されて均一に混合・分散され、さらに流動床多孔板4上に存在する粉末触媒7と接触反応がおこなわれるものである。

上記の装置においてセラミックスとしてSiCあるいは Si_3N_4 を用い、原料としてエチレン、塩化

水素および酸素（空気）を用いてエチレンのオキシクロリネーションを18,000時間にわたり（8,000時間の連続運転を2回）行なった。なお、流動床触媒にはアルミナ担持の塩化銅触媒を用いた。運転後の結果を下表に示す。

比較例としてインコロイ800で製作された混合・分散装置についての結果を併記する。

なお、下表に示すほか、セラミックス材の表面の状態は18,000時間の運転後も運転前に比べてわずかに滑らかになった程度で、変色、孔食等の異常は何ら見うけられなかった。

| | 混合・分散装置 の材質 | 装置設置数・ | 孔径拡大率 (平均) % |
|-----|----------------|--------|-----------------|
| 実施例 | SiC セラミックス | 25 | 0.0 |
| | Si_3N_4 " | 25 | 0.0 |
| 比較例 | インコロイ 800 | 25 | 12.4 |

・ 流動床多孔板に設けられた混合・分散装置の数

本発明の混合・分散装置はその構造、形状については上記のほか単なる絞りによる混合を狙った形状、混合ガスの流れの向きを急激に変えたり、混合すべきガスを高速で向流にぶつけ合うよにする形状などがあり、かなり複雑な形状をもったものも可能で、そのいずれに対してもセラミックスの加工上の制約にかかる場合を除き本発明は適用可能である。

本発明の混合・分散装置はセラミックス製部材を結合することによって製作することもできる。その際セラミックス以外の材料例えば耐熱性金属材料からなる部材と組合せ、これを覆うようにセラミックスを結合してもよい。これらの部材の結合には無機系接着剤を用いることができる。

本発明の混合・分散装置を用いることができる化学反応としては、オキシクロロネーションによる塩化物の合成のほか、プロピレンのアンモオキシデーションによるアクリロニトリルの合成、0-キシレンあるいはベンゼンからの無水フタル酸の合成、さらには炭化水素類の接触分解などが例

示され、このように本発明の装置は一般に流動床触媒を用いる反応に好適である。

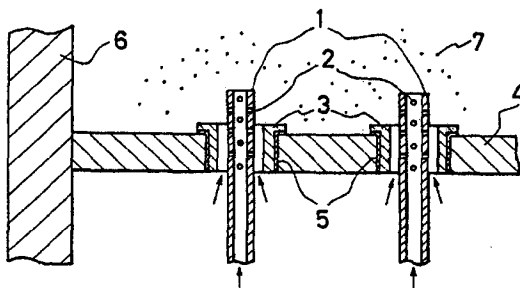
本発明の流動床用混合・分散装置は、上記したとおりその一部または全体がセラミックス成形体からなることを特徴とするものであるが、これにより流動床方式の各種反応に対する本装置の寿命は著しく向上し、長期連続運転が可能となった。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の混合・分散装置の一例を設けた流動床多孔板の部分断面説明図である。

- 1・・・チューブ状セラミックス焼結体、
- 2・・・孔、
- 3・・・スリーブ状セラミックス焼結体、
- 4・・・流動床多孔板、
- 5・・・無機系接着剤、 6・・・反応器壁、
- 7・・・粉末触媒。

図面



手続補正書

平成 1 年 4 月 10 日
特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和 63 年特許願第 4604 号

2. 発明の名称

流動床用混合分散装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 鹿島塩ビモノマー株式会社
名称 (206) 信越化学工業株式会社

4. 代理人

住所 〒103 東京都中央区日本橋本町 4 丁目 4 番 11 号

氏名 永井ビル [電話 東京 (270) 0658] 山 本 亮

住所 同所
氏名 弁理士 (5282) 荒 井 鐘

5. 補正命令の日付

「自発」

6. 補正の対象

明細書及び図面



7. 補正の内容

- 1) 明細書第1頁4行～11行の「特許請求の範囲」を別紙のとおりに補正する。
- 2) 明細書第1頁14行及び第2頁2行の「多孔板」を「床板」と補正する。
- 3) 明細書第2頁7行の「2種類以上の」を削除する。
- 4) 明細書第3頁12行、同頁下4行及び第4頁3行の「多孔板」を「床板」と補正する。
- 5) 明細書第4頁13行～14行の「高温下での・
・塩素化により」を「塩素ガスを原料とする高温におけるハイドロカーボンの塩素化反応環境中で」と補正する。
- 6) 明細書第4頁下3行の「セラミックス材が、塩素源ガス系、」を「セラミックス材が、塩素を除く塩素源ガス系、」と補正する。
- 7) 明細書第5頁の4行と5行の間に「実施例1」を加入する。
- 8) 明細書第5頁5行の「図面は」を「第1図は」と補正する。

送入される。

この装置を用い、実施例1と同様な運転条件において8000時間の連続運転を行った。運転後の結果は下表のとおりであった。なお、比較のためにSiC-Siの代りにインコロイ825を用いた場合についても運転を行ったが、その結果を下表に併記する。

| | 混合・分散装置の材質 | 装置設置数 | スリーブの肉厚減少量 mm (平均) | チューブの肉厚減少量 mm (平均) |
|-----|--------------|-------|--------------------------|--------------------------|
| 実施例 | SiC-Si | 25 | 0.05 以下 | 0.05 以下 |
| 比較例 | インコロイ 825 | 25 | 2.15 | 2.86 |

- 14) 明細書第7頁4行の「合うよに」を「合うように」と補正する。

- 15) 明細書第8頁9行～10行の「図面は・・・多

- 9) 明細書第5頁7行及び同頁下5行の「多孔板」を「床板」と補正する。
- 10) 明細書第5頁下3行と下2行の間に下記を加入する。「第2図は第1図においてセラミックス製チューブ1の内側に金属製チューブ8を挿入し、先端を封じた例である。」
- 11) 明細書第5頁下2行の「上記」を「第1図」と補正する。
- 12) 明細書第6頁末行の「多孔板」を「床板」と補正する。
- 13) 明細書第6頁末行と第7頁1行の間に下記を加入する。

「実施例2

第3図は本発明の装置の他の例を装着した状態を示すものである。セラミックス製チューブ1とセラミックス製スリーブ3は共に材質としてSiC-Siを用いた。セラミックス製スリーブ3は直径70mm、高さ40mmのものを用いた。

この装置の下方より1種類のガスが、また上方より金属製チューブ8を通して他の種類のガスが

孔板」を「第1図、第2図及び第3図はそれぞれ本発明の混合・分散装置の一例を設けた流動床床板」と補正する。

- 16) 明細書第8頁下3行の「流動床多孔板」を「流動床床板」と補正する。
- 17) 明細書第8頁末行の「7・・・粉末触媒。」を「7・・・粉末触媒、8・・・金属製チューブ、9・・・スリーブ押入金具。」と補正する。
- 18) 添付図面を別紙第1図とさしかえる。
- 19) 別紙第2図及び第3図を追加する。

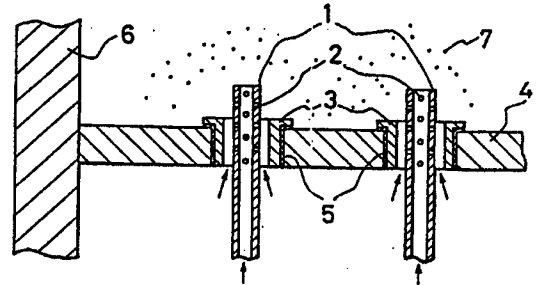
以上

(別紙)

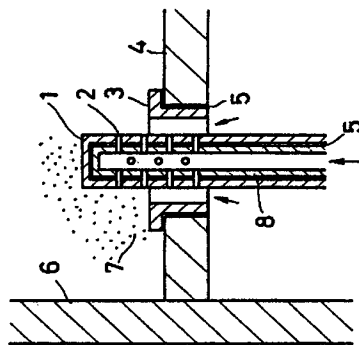
特許請求の範囲

1. 一部または全体がセラミックス成形体からなる流動床用混合・分散装置。
2. セラミックスが SiC 、 SiC-Si または Si_3N_4 から選択されたものである特許請求の範囲第1項に記載の混合・分散装置。
3. セラミックス成形体からなる混合・分散装置が、流動床下部に設置され流動床へガスを供給するための貫通部を有する床板に、無機系接着剤を介して結合されている流動床式反応器。

第 1 図



第 2 図



第 3 図

